



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95103006.X

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08J 3/24

[43]公开日 1996年4月17日

[22]申请日 95.3.17

[30]优先权

[32]94.3.18 [33]JP[31]048985/94

[32]94.3.18 [33]JP[31]048986/94

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 乾直树 井山浩畅

葛京子 长崎英夫

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 吴大建

C08K 5/15 C08L 7/00

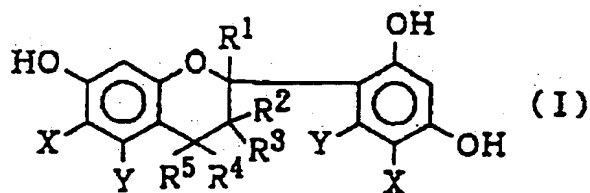
C08L 9/00

权利要求书 5 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种橡胶组合物和一种制备硫化橡胶的方法

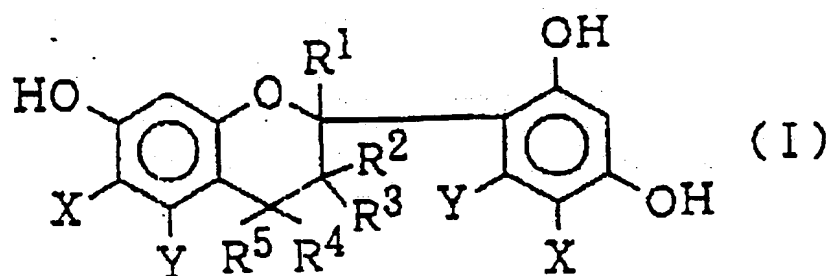
[57]摘要

一种生产硫化胶的方法, 其中将式 (I) 所示的黄烷化合物在高温捏合步骤中配合到橡胶中; 一种橡胶组合物, 包括黄烷化合物以及一种有机钴化合物或碳酸钴和一种亚甲基给体; 通过这种方法或由该橡胶组合物制成的硫化胶具有极好的橡胶性能 (如高硬度) 并且没有发烟问题。式 (I) 中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自独立地代表氢或 1—6 个碳原子的脂族基, 或  $R^1$  和  $R^2$ 、和 / 或  $R^4$  和  $R^5$  可结合起来形成 4—10 个碳原子的脂环族环,  $R^3$  代表氢或 1—6 个碳原子的脂族基, X 和 Y 各自独立地代表氢、羟基或 1—8 个碳原子的脂族基。



# 权利要求书

1. 一种生产硫化胶的方法，该方法包括配合下述物质：炭黑；  
如式 (I) 所示的黄烷化合物 (Ba)：



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自独立地代表氢或 1 - 6 个碳原子的脂族基，或  $R^1$  和  $R^2$ 、和 / 或  $R^4$  和  $R^5$  可结合起来形成 4 - 10 个碳原子的脂环族环， $R^3$  代表氢或 1 - 6 个碳原子的脂族基，X 和 Y 各自独立地代表氢、羟基或 1 - 8 个碳原子的脂族基；和  
一种选自天然橡胶 丁苯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶的橡胶 (A1)；  
其中黄烷化合物在于 120 - 180℃ 温度下进行的捏合步骤中配入而得到未硫化胶组合物；然后在硫化剂存在下硫化该橡胶组合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中式 (I) 中的 X 和 Y 各自独立地代表氢。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中黄烷化合物是 2,4,4-三甲基-2',4',7-三羟基黄烷。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中每 100 份 (重量) 橡胶 (A1)，炭黑的用量是 20 - 150 份 (重量)，黄烷化合物的用量是 0.5

-10份(重量)。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中在130-180℃温度下将炭黑和黄烷化合物一起配合到橡胶(A1)中。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中用硫黄作硫化剂, 且在炭黑、黄烷化合物和橡胶(A1)的配合和捏合完成后, 于40-120℃温度下将硫黄配合到橡胶组合物中。

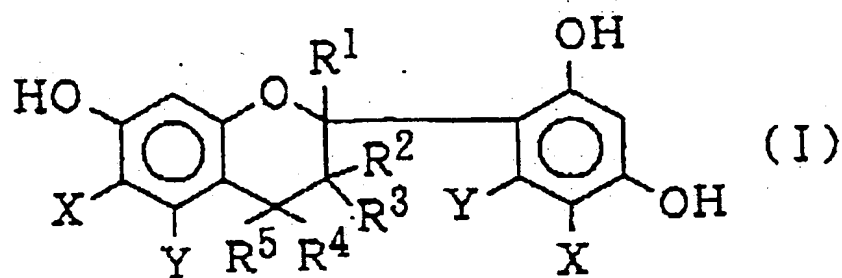
7. 根据权利要求1所述的方法, 还包括配合一种选自N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基对苯二胺和2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的聚合化合物的抗降解剂。

8. 一种根据权利要求1所述的方法制造的轮胎。

9. 一种改进硫化胶的硬度和动态弹性模量的方法, 它包括:

配合炭黑;

如式(I)所示的黄烷化合物(Ba):



其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、X和Y如权利要求1所定义;  
和

一种选自天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶的橡胶(A1);

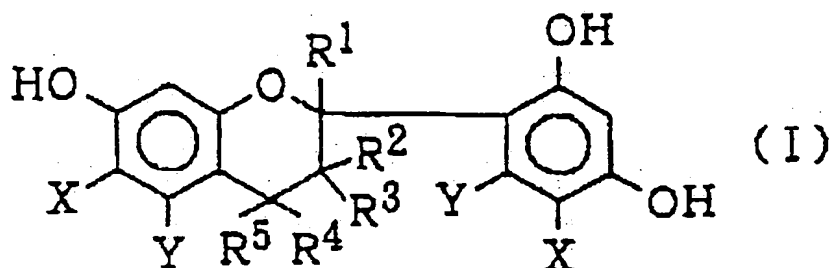
其中黄烷化合物在于120-180℃温度下进行的捏合步骤中配入而得到

未硫化胶组合物；然后在硫化剂存在下硫化该橡胶组合物。

10. 一种橡胶组合物，它包括：

(A2) 100份（重量）选自天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶的橡胶；

(Bb) 0.5-10份（重量）式(I)所示的黄烷化合物：



其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、X和Y如权利要求1所定义；

(C) 0.05-1份（重量）按钴量计的有机钴化合物或碳酸钴；和

(D) 0.5-6份（重量）选自蜜胺和甲醛的缩合物、蜜胺、甲醛和甲醇的缩合物或六亚甲基四胺的亚甲基给体。

11. 根据权利要求10所述的橡胶组合物，其中式(I)中的X和Y各自独立地代表氢。

12. 根据权利要求10所述的橡胶组合物，其中黄烷化合物(Bb)是2,4,4-三甲基-2',4',7-三羟基黄烷。

13. 根据权利要求10所述的橡胶组合物，其中组分(C)是碳酸钴(II)。

14. 根据权利要求10所述的橡胶组合物，其中亚甲基给体(D)是含六(甲氧基甲基)蜜胺的缩合物。

15. 根据权利要求10所述的橡胶组合物，该组合物每含100

份（重量）橡胶（A2），还含有0.1-4份（重量）选自2-巯基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑基、N-烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰胺、N-环烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰胺、N-烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰亚胺、N-环烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰亚胺的硫化促进剂。

16. 根据权利要求15所述的橡胶组合物，其中硫化促进剂是N,N'-二环己基 苯并噻唑基亚磺酰胺。

17. 根据权利要求10或15所述的橡胶组合物，该组合物还含有选自N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基对苯二胺或2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的聚合化合物的抗降解剂。

18. 根据权利要求10、15或17中任一项所述的橡胶组合物，该组合物每含100份（重量）橡胶（A2），还含有20-150份（重量）的炭黑。

19. 根据权利要求10、15、17或18中任一项所述的橡胶组合物，该组合物每含100份（重量）橡胶（A2），还含有5-40份（重量）的水合二氧化硅。

20. 根据权利要求10、15、17、18或19中任一项所述的橡胶组合物，该组合物每含100份（重量）橡胶（A2），还含有1-10份（重量）的硫黄。

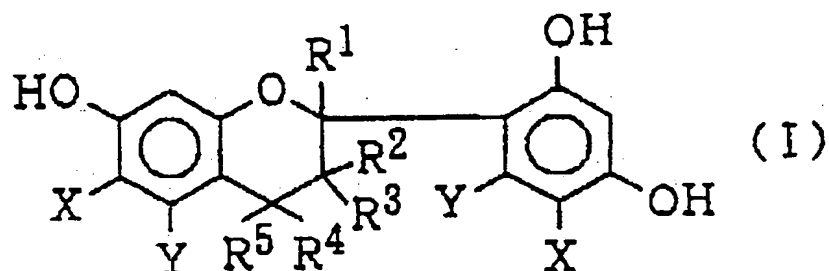
21. 根据权利要求20所述的橡胶组合物，其中硫黄是不溶性硫黄，硫黄的用量是每100份（重量）橡胶（A2）4-10份（重量）。

22. 由 权利要求10所述的橡胶组合物制造的轮胎。

23. 一种使橡胶和钢丝帘线硫化粘合的方法，它包括：  
配合（A2）100份（重量）选自天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶的橡

胶；

(Bb) 0.5—10份(重量)如式(I)所示的黄烷化合物：



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、X和Y如权利要求1所定义；

(C) 0.05—1份(重量)按钴量计的有机钴化合物或碳酸钴；和

(D) 0.5—6份(重量)选自蜜胺和甲醛的缩合物、蜜胺、甲醛和甲醇的缩合物或六亚甲基四胺的亚甲基给体。

然后，将所得组合物在与钢丝帘线接触的情况下硫化。

24. 根据权利要求23所述的方法生产的橡胶制品。

# 说明书

---

## 一种橡胶组合物和一种制备硫化橡胶的方法

本发明涉及一种橡胶组合物，该组合物当与钢丝帘线硫化粘合时呈现很高的粘合性并能形成高硬度的硫化胶。

本发明还涉及一种生产具有改进的硬度和动态弹性模量的硫化胶的方法。

本发明还涉及一种由该橡胶组合物和/或硫化胶制成的轮胎以及一种改进橡胶的硬度和动态弹性模量的方法。

一些橡胶制品如轮胎、胶带、胶管经常需要改进所用的硫化胶的硬度和动态弹性模量。例如，为了降低燃料消耗，减少轮胎的胎面部位和胎面基部位（这是轮胎各部位中抵抗轮胎转动产生的力的主要部位）在轮胎转动时由于周期性（动态）变形造成的橡胶中的热积聚（滞后损失）已成为待解决的重要问题。用于轮胎胎体部位和胎圈部位的贴覆胶同样也要求所用的橡胶产生较少的热积聚及贴覆胶较少分离（分离即轮胎转动时的变形引起贴覆胶的开裂）以防止贴覆胶的分离并防止由于滞后损失而助长这种分离。橡胶硬度和动态弹性模量对橡胶中的这种滞后损失和开裂影响很大，因而为了改善上述的这类橡胶性能就需要改善橡胶的硬度和动态弹性模量。

迄今为止，已经提出的解决方法有增加增强材料（如炭黑）的用量以及通过增加硫黄或硫化促进剂的用量来提高硫化程度。但是，这

些方法具有下述缺点：炭黑用量增加引起滞后损失增加和热积聚增加。它还降低橡胶的抗裂性，如抗爆裂性和抗割口增长性。此外，也会引起焦烧。另一方面，增加硫黄的用量会大大降低耐曲挠龟裂性和抗热降解性。所以，仅仅通过增加增强材料、硫化剂或硫化促进剂的用量很难进一步提高硫化胶的硬度和动态弹性模量。

迄今已知的一种能提高硫化胶的硬度和动态弹性模量而不增加热积聚和降低抗爆裂性的方法是将间苯二酚配合到橡胶中。间苯二酚已被广为使用，因为它能有效地提高橡胶的硬度和动态弹性模量、使橡胶增韧、在动态变形时减小硫化胶的损耗因子并降低热积聚。但是间苯二酚在橡胶加工步骤（如捏合）时会显著升华，这对于环境和人体健康都是十分有害的，因此间苯二酚的使用变成一个很大的社会问题。在加工时还有另外一些问题。例如，在配合有间苯二酚的未硫化胶中，间苯二酚倾向于在橡胶表面起霜，因而会导致焦烧并且降低未硫化胶之间的粘结性。此外，配合有间苯二酚的硫化胶的强度性能（如拉伸性能）要比未配合间苯二酚的硫化胶差。因而上述问题急待解决。

在需要用钢丝帘线增强的橡胶制品（如轮胎、胶带和胶管）中，橡胶和钢丝帘线之间的粘合性也成为一个问题。为解决这个问题，迄今已知的方法有将钢丝帘线表面镀黄铜或镀锌、将钢丝帘线表面用任何各种化学试剂处理以及在橡胶加工时将胶粘剂与其它各种配合剂配合在一起。在这些方法中，用得最广的是在橡胶加工时配合胶粘剂的方法，因为这个方法可将钢丝帘线牢固地粘到橡胶上。

这种方法称为干粘合，通常包括在加工时将一种亚甲基受体和一种在加热时释放甲醛的亚甲基给体加到橡胶中得到未硫化胶，然后在硫化时将得到的未硫化胶粘合到钢丝帘线上。用于干粘合的亚甲基受



体有间位取代的苯酚，如间苯二酚或间氨基苯酚、间位取代的苯酚和醛（如甲醛或乙醛）的缩合产物以及间位取代的苯酚、另一个单取代苯酚和醛的缩合产物。

其中，广为采用的是用间位取代的苯酚（特别是间苯二酚）的方法，因为如上所述，它也能有效地提高橡胶的硬度、改进橡胶的动态弹性模量、使橡胶增韧、在动态变形时减小橡胶的损耗因子以及减少热积聚。但是，这种方法也有前述的一些缺点，即由于间苯二酚的升华、在橡胶表面起霜等引起的问题。

为了克服这些缺点，例如US-A-2,746,898、JP-B-45-27463（US-A-3,596,696）和JP-B-47-7640（GB-A-1,163,594）提出了采用间苯二酚与甲醛的缩合产物的方法。尽管某些问题可以得到一定程度的解决，但是因为在间苯二酚树脂中残留有大量未反应的间苯二酚，所以这种所谓的间苯二酚树脂仍然有间苯二酚发烟和由于间苯二酚起霜而使粘合性变差的问题。在产品处置时也有问题：间苯二酚树脂在贮存时容易潮解而固化。此外，还有一个问题，即配合有间苯二酚树脂的橡胶的硬度和动态弹性模量要比未配合间苯二酚树脂的橡胶差。

为了减少潮解和固化，例如JP-B-52-26275（US-A-3,963,652）和JP-B-56-37902（US-A-4,257,926）提出了应用间苯二酚、烷基酚和甲醛的三元共缩合产物；间苯二酚和甲醛的缩合产物与烷基酚和甲醛的缩合产物的混合物等。这些含烷基酚的间苯二酚树脂在粘合性和橡胶性能上与用通常的间苯二酚树脂得到的橡胶相当或比之强，并且改进了通常的间苯二酚树脂具有的潮解和固化的缺点。但是，即使在上述含烷基酚的间苯二酚树脂中，因为树脂中仍然残留一定量的未

反应间苯二酚，未反应间苯二酚的升华会引起环境和人体健康的问题，另一个问题是配合有含烷基酚的间苯二酚树脂的橡胶没有足够必要的硬度、动态弹性模量和损耗因子。所以，迫切需要对此进一步改进。

在JP-A-58-147444中，为了解决与增强材料（如尼龙、聚酯和钢丝帘线）的硫化粘合问题描述了一种含2,4,4-三甲基-2',4',7-三羟基黄烷和一种在加热时能给出亚甲基的化合物的橡胶组合物。在JP-A-58-147444 的实施例中，橡胶中配合炭黑、硫黄和其它助剂后，再将作为亚甲基受体的2,4,4-三甲基-2',4',7-三羟基黄烷和亚甲基给体与硫化促进剂一起配入。但是，该橡胶组合物没有足够的硫化粘合性。此外，由该组合物制成的硫化胶的硬度、动态弹性模量和损耗因子也欠缺。

为了解决上述的问题，发明者进行了深入的研究，从而完成了本发明。

因此，本发明的一个目的是提供一种制备具有高硬度、高动态弹性模量和低损耗因子的硫化胶的方法。

本发明的另一个目的是提供一种能得到具有高硬度、高动态弹性模量和低损耗因子的硫化胶的橡胶组合物。

本发明的另一个目的是提供一种通过在加工步骤（如捏合）配合一种无发烟问题的配合物制备耐焦烧性优越并且基本上不会降低橡胶强度如拉伸性能、耐撕裂性和耐曲挠开裂性的硫化胶的方法。

本发明的另一个目的是提供一种在贮存时不会潮解和固化、对钢丝帘线的硫化粘合性强但基本上不会降低由其制得的橡胶的机械性能的橡胶组合物，方法是在捏合和加工时配合一种不会升华的配合物。

本发明还有一个目的是提供一种由所述方法制成的硫化胶生产的

轮胎。

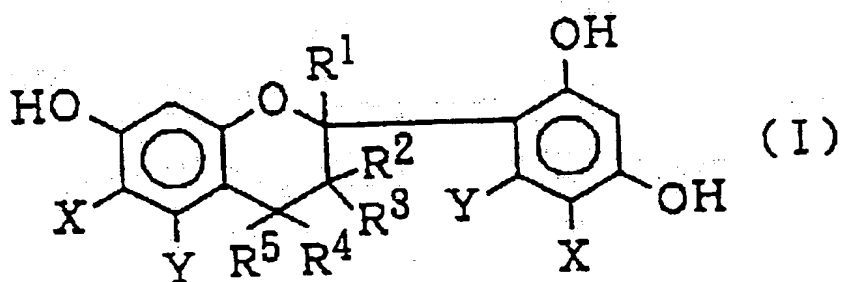
本发明还有一个目的是提供一种由所述的橡胶组合物生产的轮胎。

本发明还有一个目的是提供一种在橡胶组合物和钢丝帘线间硫化粘合的方法。

本发明的再一个目的是提供一种改进硫化胶硬度和动态弹性模量的方法。

本发明提供了一种制备硫化胶的方法，该方法包括配合下述物质：  
炭黑；

如式 (I) 所示的黄烷化合物 (Ba)：



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自独立地代表氢或 1 - 6 个碳原子的脂族基，或  $R^1$  和  $R^2$ 、和 / 或  $R^4$  和  $R^5$  可结合起来形成 4 - 10 个碳原子的脂环族环， $R^3$  代表氢或 1 - 6 个碳原子的脂族基，X 和 Y 各自独立地代表氢、羟基或 1 - 8 个碳原子的脂族基；和

一种选自天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶的橡胶 (A1)；

其中黄烷化合物在于 120 - 180℃ 温度下进行的捏合步骤中配入而得到未硫化胶组合物；然后在硫化剂存在下硫化该橡胶组合物。（这种方法在下文中称为方法 I）。

本发明还提供：

通过方法 I 生产的轮胎；和

一种通过采用方法 I 提高硫化胶硬度和动态弹性模量的方法。

本发明还提供了一种橡胶组合物，它包括：(A2) 100份（重量）选自天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶的橡胶：

(Bb) 0.5-10份（重量）式 (I) 所示的黄烷化合物；

(C) 0.05-1份（重量）按钴量计的有机钴化合物或碳酸钴；和

(D) 0.5-6份（重量）选自蜜胺和甲醛的缩合物、蜜胺、甲醛和甲醇的缩合物或六亚甲基四胺的亚甲基给体。（这种橡胶组合物在下文中称为组合物 I）。

本发明还提供：

由组合物 I 生产的轮胎；

将橡胶粘合到钢丝帘线上的方法，它包括将组分 (Bb) - (D) 配合到橡胶 (A2) 中，将得到的组合物与钢丝帘线接触并进行硫化；

提高硫化胶的硬度和动态弹性模量的方法，包括将组分 (Bb) - (D) 配合到橡胶 (A2) 中并将所得组合物硫化。

本发明采用的橡胶 (A1) 和橡胶 (A2) 选自天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和卤化丁基橡胶。它们可以单独使用或两种或更多种并用。

黄烷化合物 (Ba) 和 (Bb) 如式 (I) 所示。在式 (I) 中， $R^3$  是氢或 1-6 个碳原子的脂族基。在式 (I) 中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^5$  各自独立地代表氢或 1-6 个碳原子的脂族基，或  $R^1$  和  $R^2$ 、和/或  $R^4$  和  $R^5$  可结合起来形成 4-10 个碳原子的脂环族环。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  和  $R^5$  作为脂族基通常是烷基。当  $R^1$  和  $R^2$  组成半个缩合环或当  $R^4$  和  $R^5$  组成半个螺环时，这样组成的半个环可以是例如 4 - 8 个碳原子的环烷烃环，最常见的是环己烷环。X 和 Y 各自独立地代表氢、羟基或 1-8 个碳原子的脂族基。X 或 Y 作为脂族基通常也是烷基。

式 ( I ) 的黄烷化合物可以根据已知的方法如 GB 822659、JP-A-55-139375、JP-A-61-27980 或其它文献中所述的方法制备。例如，它可以通过在酸催化剂存在下于惰性溶剂中使间苯二酚或 4 - 和 / 或 5 - 取代的间苯二酚与酮、 $\alpha$ ， $\beta$  - 不饱和酮、 $\beta$  - 羟基酮、 $\alpha$ ， $\beta$  - 不饱和醛或  $\beta$  - 羟基醛进行缩合反应制备。

优选用于本发明的式 ( I ) 的黄烷化合物 ( Ba ) 和 ( Bb ) 的实例有：

2', 4', 7 - 三羟基黄烷，

2, 4, 4 - 三甲基 - 2', 4', 7 - 三羟基黄烷，

4 - 乙基 - 2, 3, 4 - 三甲基 - 2', 4', 7 - 三羟基黄烷，

2, 4 - 二乙基 - 4 - 甲基 - 2', 4', 7 - 三羟基黄烷，

2, 4, 4 - 三乙基 - 3 - 甲基 - 2', 4', 7 - 三羟基黄烷，

2, 4 - 二乙基 - 3 - 异丙基 - 4 - 异丁基 - 2', 4', 7 - 三羟基黄烷，

2, 4 - 二异丁基 - 4 - 甲基 - 2', 4', 7 - 三羟基黄烷，

6 - 羟基 - 4a - ( 2, 4 - 二羟基苯基 ) - 1, 2, 3, 4, 4a, 9a - 六羟基咕吨 - 9 - 螺 - 1' - 环己烷 [ 即，其中  $X = Y = R^3 = H$ ， $R^1$  和  $R^2$  合并形成四亚甲基以及  $R^4$  和  $R^5$  合并形成五亚甲基的式 ( I ) 的化合物 ]，

2, 4, 4, 5, 6' - 五甲基 - 2', 4', 7 - 三羟基黄烷，

2,4,4-三甲基-2',4',5',6,7-五羟基黄烷,

2,4,4-三甲基-2',4',5,6',7-五羟基黄烷,

2,4,4-三甲基-5',6-二叔丁基-2',4',7-三羟基黄烷, 等。

在式 ( I ) 的黄烷化合物 ( Ba ) 和 ( Bb ) 中, 从橡胶性能观点看, 优选使用其中每个 X 和 Y 是氢的那些化合物, 特别是 2,4,4-三甲基-2',4',7-三羟基黄烷 ( 由间苯二酚和丙酮缩合得到 ) 是优选考虑采用的原料。任何式 ( I ) 的黄烷化合物在橡胶加工时都没有间苯二酚的发烟问题。

黄烷化合物 ( Ba ) 的配合量没有限制, 但是一般优选的配合量是每 100 份 ( 重量 ) 橡胶 ( A1 ) 0.5-10 份 ( 重量 )。黄烷化合物 ( Bb ) 的配合量范围是每 100 份橡胶 ( A2 ) 0.5-10 份 ( 重量 )。下文中各组分的配合量用单位 “phr” 表示, 它的含义是 “每 100 份 ( 重量 ) 橡胶配合的份数 ( 重量 )”。当黄烷化合物 ( Ba ) 和 ( Bb ) 的用量低于 0.5phr 时, 没有足够的效用, 但是如果它们超过 10phr, 则不会因用量增加而作用增强, 因此从经济上也得不偿失。( Ba ) 和 ( Bb ) 的优选用量范围是 0.5-3 phr。

在方法 I 中, 可以使用诸如 SAF ( 超耐磨炉黑 )、ISAF ( 中超耐磨炉黑 )、HAF ( 高耐磨炉黑 )、FEF ( 快压出炉黑 )、SRF ( 半补强炉黑 )、GPF ( 通用炉黑 )、MT ( 中粒子热裂炭黑 ) 等橡胶工业中常用的炭黑。炭黑的配合量没有限制, 但是从增强性、橡胶的硬度、热积聚和动态耐用性的观点考虑, 优选的范围是 20-150phr。如果需要, 除炭黑外, 还可以配合其它填料。填料包括通常用于橡胶工业的各种填料, 例如, 无机填料, 如二氧化硅、粘土和碳酸钙。特别是在制备粘合到增强材料 ( 如有机纤维帘线 ) 上的硫化胶 ( 如用于轮胎胎面

部位的貼覆胶)的方法中,为了改进橡胶和增强材料间的粘合性,优选配合的填料是水合二氧化硅。水合二氧化硅的配合量优选为5—40phr。

通常,在捏合橡胶组合物时,第一步配合炭黑和其它填料、操作油、硬脂酸等,其中橡胶温度为约120—180℃;第二步配合硫化促进剂、硫化迟延剂、交联剂等,其中橡胶温度为约40—120℃。

在方法I中,黄烷化合物(Ba)加入的时间很重要,它必须在橡胶温度较高的第一步中加到橡胶中。在第一步中加入黄烷化合物(Ba)与第二步中加入(Ba)的情况相比,橡胶性能(如硬度和动态弹性模量)可得到很大的改善。加入黄烷化合物(Ba)的第一步的温度优选为130—180℃,因为温度越高,橡胶性能改进越大。在温度较高的第一捏合步骤中加入炭黑和黄烷化合物(Ba)之后,在较低的温度(例如40—120℃)下配合硫化剂(如硫黄),如果必要可配合硫化促进剂,然后进行硫化。硫黄用量通常约为1—10phr。

第一捏合步骤和第二捏合步骤所用的混合器种类没有限制,可使用通常用于橡胶工业中的那些混合器,如本伯里密炼机、捏合机和开炼机。第一步和第二步可以用不同种类的混合器。

在方法I中,也可配合橡胶工业中常用的亚甲基给体以及亚甲基受体(如间苯二酚)。亚甲基给体的实例包括蜜胺和甲醛的缩合物,如二羟甲基蜜胺、三羟甲基蜜胺、四羟甲基蜜胺和六羟甲基蜜胺;蜜胺、甲醛和甲醇的缩合物,如六(甲氧基甲基)蜜胺和五(甲氧基甲基)羟甲基蜜胺;六亚甲基四胺。它们可以单独使用或两种或更多种并用。其中优选蜜胺、甲醛和甲醇的缩合物。亚甲基给体的用量优选在约0.5—6phr的范围内。当亚甲基给体的用量少于0.5phr时,用这种

方法得到的橡胶的硬度没有明显改进。另一方面，如果其用量超过 6 phr，橡胶的断裂伸长、拉伸强度和拉伸应力降低，且热降解后的拉伸强度和拉伸应力的保持性也要降低。所以，超过 6 phr 是不可取的。亚甲基给体通常是在温度较低的第二步中配合进去。

方法 I 中，如果需要，也可以使用一种或多种通常用于橡胶工业的各种橡胶化学助剂，例如抗降解剂（如抗氧化剂和抗臭氧剂）、硫化剂、交联剂、硫化促进剂、硫化迟延剂、塑解剂、增粘剂、加工助剂、蜡类、油类、硬脂酸等。橡胶化学助剂的用量依其用途而异，但都在橡胶工业中橡胶化学助剂通常的用量范围内。

优选至少配合一种选自 N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基对苯二胺和 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的聚合化合物的抗降解剂。抗降解剂的用量通常在 0.5-3 phr 的范围内。

在方法 I 的硫化中，采用的最佳条件依基础橡胶的种类和配合剂的种类而定。硫化条件可以是迄今橡胶工业中通常采用的那些条件，本发明不加限制。

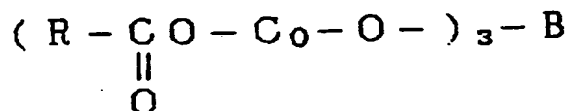
用方法 I 制成的硫化胶在用于轮胎的部件或其它橡胶制品时能取得很好的效果。例如，用方法 I 制备轮胎的各种部件，如胎面、胎体、胎侧和胎圈，制成的轮胎具有卓越的性能。

用于组合物 I 的有机钴化合物（C）可以是例如有机酸的钴盐或有机钴络合物。

有机酸的钴盐的实例有脂肪酸、优选具有 3-30 个碳原子的脂肪酸、更优选具有 4-20 个碳原子的脂肪酸的钴盐，如硬脂酸钴和丙酸钴；环烷酸钴；苯甲酸钴；对羟基苯甲酸钴；若丁酸（rhodinic acid）的钴盐；以及



用下式表示的化合物：



其中，R为脂族基，优选具有20个或更少碳原子的烷基，更优选具有6—14个碳原子的烷基（如Manchem公司生产的“MANOBOND C CP420”和“MANOBOND C 680C”。有机钴络合物的实例有乙酰丙酮钴和乙酰基乙酰苯胺—钴络合物。有机钴化合物或碳酸钴中，优选使用碳酸钴（II）。有机钴化合物的用量范围是0.05—1 phr（按钴量计）。当钴量低于0.05phr时，不能得到足够的与钢丝帘线的粘合性。但是高于1 phr也是不可取的，因为这会降低耐热性和耐曲挠开裂性。

用于组合物I的亚甲基给体（D）选自蜜胺和甲醛的缩合物、蜜胺、甲醛和甲醇的缩合物以及六亚甲基四胺。它们可以单独使用或并用。其中，蜜胺、甲醛和甲醇的缩合物包括橡胶工业中常用的那些化合物，如六（甲氧基甲基）蜜胺、五（甲氧基甲基）羟甲基蜜胺和四（甲氧基甲基）二羟甲基蜜胺。其中优选六（甲氧基甲基）蜜胺或以其作主要成分的混合物。亚甲基给体（D）的用量范围是0.5—6 phr，优选约1—4 phr。当亚甲基给体（D）的用量低于0.5phr时，不能有效地提高粘合性，并且由该橡胶组合物制得的硫化胶的硬度也提高不大。另一方面，用量超过6 phr也是不可取的，因为如果用量超过6phr，硫化胶的断裂伸长降低，热降解后的拉伸强度和拉伸应力的保持性也降低。

将上述（Bb）—（D）各组分和橡胶（A2）一起使用，例如，可使硫化胶与钢丝帘线产生很好的粘合性，但是如果没有（C），即将橡胶、黄烷化合物和亚甲基给体配合，就达不到这样的效果。此外，

硫化胶的硬度、动态弹性模量和损耗因子得到很大的改进。特别是所得到的橡胶和钢丝帘线间的粘合性及动态弹性模量几乎超过通常已知的配合有间苯二酚的橡胶所能达到的水平。

所以，组合物 I 对于提高橡胶和钢丝帘线间的硫化粘合性是非常有效的。粘合到橡胶上的钢丝帘线的实例有镀铜钢丝帘线和镀锌钢丝帘线。尽管用一种钢丝帘线便可达到增强的效果，但是也可以一起使用两种或更多种钢丝帘线。组合物 I 尤其使得橡胶和镀铜钢丝帘线间具有极好的粘合性。

如果必要，组合物 I 还可包含增强材料和/或填料。任何在橡胶工业中通常使用的增强材料和填料都可用在组合物 I 中。例如可以使用增强材料（如炭黑）和无机填料（如二氧化硅、粘土和碳酸钙）。其中，由增强性、橡胶硬度、热积聚和动态耐用性的观点考虑，特别是由橡胶硬度的观点考虑，炭黑是优选的配合物，可以使用橡胶工业中常用的一类炭黑，如SAF、ISAF、HAF、FEF、SRF、GPF、MT等。增强材料和/或填料的配合量优选在20—150phr的范围内，更优选在40—80phr的范围内。此外，为了改进粘合性，还优选单独配入水合二氧化硅或将其与炭黑一起配入。水合二氧化硅的配合量优选在5—40phr的范围内。

在组合物 I 中，如有必要，还可配合一种或多种橡胶工业中常用的各种橡胶化学助剂，例如，抗降解剂（如抗氧化剂和抗臭氧剂）、硫化剂、交联剂、硫化促进剂、硫化迟延剂、塑解剂、增粘剂、加工助剂、蜡类、油类、硬脂酸等。橡胶化学助剂的用量依其用途而异，但是都在橡胶工业中橡胶化学助剂通常的用量范围内。

特别优选使用苯并噻唑类硫化促进剂，如2-巯基苯并噻唑、二

硫化二苯并噻唑基、N-烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰胺、N-环烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰胺、N-烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰亚胺和N-环烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰亚胺，因为配合这类硫化促进剂并进行硫化后，可期望提高粘合性。N-烷基或N-环烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰胺中N-取代的烷基或N-取代的环烷基的数目可以是1或2。当在N位置上连有两个烷基时，烷基可与氮原子一起形成吗啉环。在N位上取代的烷基可以是直链或支链烷基。N-烷基-或N-环烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰胺的实例有N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺、N-戊基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺、N-氧联二乙基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺和N,N'-二环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺。N-烷基-或N-环烷基取代的苯并噻唑基亚磺酰亚胺的实例有N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰亚胺和N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰亚胺。从改进硬度和粘合性的观点考虑，其中优选N,N'-二环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺。硫化促进剂、特别是苯并噻唑类硫化促进剂的配合量的优选范围是0.1-4 phr。

在组合物I中，优选至少配合一种选自N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基对苯二胺和2,2,4-三甲基-1,2-二氢噻啉的抗降解剂。抗降解剂的用量通常在0.5-3 phr 的范围内。

在配合硫化剂（优选硫黄）以后，本发明的橡胶组合物通常就进行硫化。在大多数情况下，硫化在与钢丝帘线接触的条件下进行。用作硫化剂的硫黄可以是不溶性的硫黄或者橡胶工业常用的各种可溶性硫黄中的一种，硫黄的配合量通常在约1-10 phr 的范围内，从改进与钢丝帘线的粘合性的观点考虑，优选使用不溶性硫黄，其用量优

选为约 4 - 10phr。

这样制备的组合物 I 在用于轮胎部件或其它橡胶制品、特别是用钢丝帘线增强的部件时具有极好的效果。例如，组合物 I 可用于轮胎的用钢丝帘线增强的部件，如胎体、胎圈等。将采用组合物 I 的部件在与钢丝帘线接触的条件下用轮胎工业中常用的方法进行模压和硫化以制成轮胎。

在与钢丝帘线接触的条件下硫化时，采用的最佳条件依基础橡胶的种类和配合剂的种类而定。即使在不与钢丝帘线接触的条件下进行硫化，也能由组合物 I 制成硬度和动态弹性模量俱佳的硫化胶。硫化条件可以是迄今通常采用的那些，本发明没有特别的限制。

### 实施例

本发明通过下述实施例进行详细说明，但本发明并不只限于这些实施例。实施例中，除非另外说明，表示添加量和含量的“%”和“份”分别是“%（重量）”和“份（重量）”。

用于实施例中的黄烷化合物（Ba）和（Bb）和用于对比例中的亚甲基受体列于下面，在实施例中均用下面的代号表示。

B1：2,4,4-三甲基-2',4',7-三羟基黄烷

B2：2,4-二乙基-4-甲基-2',4',7-三羟基黄烷

B3：2,4,4-三甲基-3-甲基-2',4',7-三羟基黄烷

B4：2,4-二异丁基-4-甲基-2',4',7-三羟基黄烷

B5：6-羟基-4a-(2,4-二羟基苯基)-1,2,3,4,4a,9a-六  
氢咕吨-9-螺-1'-环己烷

X：间苯二酚

## 实施例 1

### <配合配方>

天然橡胶 (RSS#1)	100 份
HAF炭黑 (N330)	45 份
硬脂酸	3 份
水合二氧化硅 (日本硅石工业公司生产的 Nispil AQ)	10 份
氧化锌	5 份
抗降解剂 (N-苯基-N'-1,3-二甲基 丁基对苯二胺)	2 份
试验配合剂: 如表 1 所述	2 份
硫化促进剂 (N-环己基-2-苯并噻唑 基亚磺酰胺)	1 份
硫黄	2 份
甲氧基化的羟甲基蜜胺树脂 (住友化学 公司生产的 Sumikanol 507)	4 份

用Toyo Seiki Seisakusho 生产的600 毫升的实验室用塑炼机作为本伯里密炼机, 在150℃ 油浴温度下按上述配合配方加入天然橡胶、炭黑、硬脂酸、水合二氧化硅、氧化锌、抗降解剂和试验配合剂, 然后在转速为 50 rpm 的密炼机中捏合 15 分钟 (第一步)。这一步橡胶的温度为155-165℃。

随后, 将配合的橡胶组合物转移到开炼机中, 再按上述配合配方加入硫化促进剂、硫黄和甲氧基化的羟甲基蜜胺树脂, 捏合得到的组合物 (第二步) 制成试样。这一步橡胶的温度为 50-70℃。

除下述不同外，按上述方法制备对比试样：试验配合剂不在用本伯里密炼机的第一步加入，而是在用开炼机的第二步和硫化促进剂、硫黄和甲氧基化的羟甲基蜜胺树脂一起加入并捏合。

这样制得的试样的一部分用来进行门尼焦烧试验。其余的试样切成预定的形状并在145℃ 硫化30分钟制成动态粘弹性试验、硬度试验和拉伸性能试验用的试片。各试验按下述的方法进行，其结果示于表1中。

### 门尼焦烧试验

硫化前的橡胶配合物按JIS K 6300进行门尼焦烧试验以确定门尼焦烧时间（ $t_s$ ）， $t_s$ 是在125℃ 下从最低的门尼值到上升5个门尼值所需要的时间。门尼焦烧时间长表明它的耐焦烧性好且加工性能优越。

### 动态粘弹性试验

动态粘弹性试验仪用Iwamoto Seisakusho 公司制造的粘弹谱仪F-III，在初始负荷100g、动态负荷20g、频率10Hz和温度60℃ 下测定动态弹性模量（ $E'$ ）和损耗因子（ $\tan \delta$ ）。动态弹性模量（ $E'$ ）越大表明增韧效果越好，损耗因子（ $\tan \delta$ ）越小，表明热积聚越少、耐爆裂性越好。

### 硬度试验

根据JIS K 6301，用弹簧式硬度计（A型）测定厚度为12.7mm的正圆柱形试样的硬度。

### 拉伸性能试验

根据JIS K 6301，用哑铃形3号试片，测定其拉伸强度、断裂伸长和拉伸应力（ $M_{300}$ ）。拉伸强度、断裂伸长和拉伸应力的值越大，表明拉伸性能越好。

表 1-1 实施例 1 的结果

实验号	试验配合剂		门尼焦 烧时间	60℃时的 动态粘弹性		拉伸性能					
	配合剂种类			硬度	断裂伸长 M <sub>300</sub>	(MPa)	(%)				
	↓	*1 ↓	*2 ↓	E' (MPa)	tan δ	(MPa)	(%)				
本发明的实施例											
1	B1	2	1st	4	17.9	20.3	0.067	75	23.8	450	15.2
2	B2	2	1st	4	18.1	19.7	0.069	74	23.9	450	15.3
3	B3	2	1st	4	18.0	19.5	0.070	74	24.2	460	14.9
4	B4	2	1st	4	18.1	19.3	0.071	74	24.0	450	14.9
5	B5	2	1st	4	18.1	20.1	0.069	74	24.0	450	15.1

待续

表 1-2 实施例 1 的结果

实验号	试验配合剂		门尼焦 烧时间	60°C时的 动态粘性		硬度	拉伸性能	
	配合剂种类			E' (MPa)	tan δ		拉伸强度 (MPa)	断裂伸长 M <sub>300</sub> (%)
	↓量 (份) *1 ↓	*2 ↓	(t <sub>5</sub> ) (分)					
对比例								
6	—没有配合	—	18.0	10.2	0.100	65	24.6	470 14.1
7	X 2 1st	4	13.0	19.0	0.071	74	21.6	410 15.0
8	B1 2 2nd	4	18.0	14.3	0.088	69	24.0	450 14.1
9	B2 2 2nd	4	18.2	13.5	0.094	68	23.8	450 14.0
10	B3 2 2nd	4	18.0	14.0	0.092	67	23.9	450 14.1
11	B4 2 2nd	4	18.2	14.1	0.089	68	23.7	440 14.0
12	B5 2 2nd	4	18.1	14.2	0.088	69	24.0	450 14.1

\*1 : 配合试验配合剂的捏合步骤

1st : 在第一步配合

2nd : 在第二步配合

\*2 : 甲氧基化的羟甲基蜜胺的用量 (份)



## 实施例 2

### <配合配方>

天然橡胶 (RSS#3)	100 份
ISAF炭黑 (N220)	50 份
硬脂酸	1 份
氧化锌	5 份
芳烃油	5 份
抗降解剂 (2,2,4-三甲基-1,2-二氢 喹啉的聚合化合物)	2 份
试验配合剂：如表 2 所述	1.5 份
硫化促进剂 (N,N-二环己基-2-苯并 噻唑基亚磺酰胺)	1.25份
硫黄	1.5 份
甲氧基化的羟甲基蜜胺树脂 (住友化学 公司生产的 Sumikanol 507)	如表 2 所述

用Toyo Seiki Seisakusho 生产的600 毫升实验室用塑炼机作为本伯里密炼机，在150℃ 油浴温度下按上述配合配方加入天然橡胶、炭黑、硬脂酸、氧化锌、芳烃油、抗降解剂和试验配合剂，然后在转速为 50 rpm 的密炼机中捏合 15 分钟（第一步）。这一步橡胶的温度为155-160℃。

随后，将配合的橡胶组合物转移到开炼机中，再按上述配合配方加入硫化促进剂、硫黄和甲氧基化的羟甲基蜜胺树脂，捏合得到的组合物（第二步）制成试样。这一步橡胶的温度为 50 - 70℃。

除下述不同外，按上述方法制备对比试样：试验配合剂不在用本

伯里密炼机的第一步加入，而是在用开炼机的第二步和硫化促进剂、硫黄和甲氧基化的羟甲基蜜胺树脂一起加入并捏合。

这样制得的试样的一部分用来进行门尼焦烧试验。其余的试样切成预定的形状并在150℃ 硫化3 5分钟制成动态粘弹性试验、硬度试验和拉伸性能试验用的试片。动态粘弹性试验按下述方法进行。除测定温度为135℃外，门尼焦烧试验按与实施例1相同的方法进行。硬度试验和拉伸性能试验均按与实施例1相同的方法进行，其结果示于表2中。

#### 动态粘弹性试验

动态粘弹性试验仪用Iwamoto Seisakusho 公司制造的粘弹谱仪F-III，在初始应变10%、动态应变幅度0.5%、频率10Hz和温度为60℃的条件下测定动态弹性模量( $E'$ )和损耗因子( $\tan \delta$ )。动态弹性模量( $E'$ )越大，表明增韧效果越好，损耗因子( $\tan \delta$ )越小，表明热积聚越少、耐爆裂性越好。

表 2 实施例 2 的结果

实验号	试验配合剂		门尼焦 烧时间	60°C时的 动态粘弹性		硬度		拉伸性能	
	配合剂种类	量 (份)		$E'$ (MPa)	$\tan \delta$	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长 (%)	$M_{300}$	
		*1 ↓	*2 ↓	( $t_s$ ) (分)					
本发明的实施例									
1	B1	1.5	1st	2	49.9	17.5	0.117	69	22.5 480 12.5
2	B1	1.5	1st	4	49.3	19.6	0.113	73	22.7 460 14.0
3	B5	1.5	1st	2	50.3	17.3	0.119	69	22.4 480 12.4
对比例 :									
4	—没有配合	—	—	—	50.5	9.7	0.132	60	22.2 510 10.7
5	X	1.5	1st	2	44.2	14.7	0.122	69	20.5 450 11.7
6	B1	1.5	2nd	2	49.7	13.2	0.127	64	22.5 480 11.0
7	B5	1.5	2nd	2	50.4	13.0	0.129	63	22.3 490 10.8

\*1 : 配合试验配合剂的捏合步骤

1st : 在第一步配合

2nd : 在第二步配合

\*2 : 甲氧基化的羟甲基蜜胺的用量 (份)

### 实施例 3 - 7

#### <配合配方>

天然橡胶 (RSS#1)	100 份
HAF炭黑 (N330)	45 份
硬脂酸	3 份
水合二氧化硅 (日本硅石工业公司生产的 Nispil AQ)	10 份
氧化锌	5 份
抗降解剂 (2,2,4-三甲基-1,2-二氢 喹啉的聚合化合物)	2 份
黄烷化合物: 成分 (B)	2 份
硫化促进剂 (N,N-二环己基-2- 苯并噻唑基亚磺酰胺)	0.7 份
硫黄	4 份
环烷酸钴 (钴含量为11%): 成分 (C)	2 份
甲氧基化的羟甲基蜜胺树脂: 成分 (D) (住友化学公司生产的 Sumikanol 507)	4 份

用600 毫升的实验室用塑炼机 (Toyo Seiki Seisakusho 公司生产) 作为本伯里密炼机, 在150℃油浴温度下按上述配合配方加入天然橡胶、炭黑、硬脂酸、水合二氧化硅、氧化锌、抗降解剂和黄烷化合物 (B), 然后在 50 rpm的密炼机转速下捏合 15 分钟。这时橡胶的温度是145-160℃。

随后, 将配合的橡胶转移到开炼机中, 然后加入硫化促进剂、硫

黄、环烷酸钴和甲氧基化的羟甲基蜜胺树脂，捏合得到的混合物。

捏合以后，将一部分试样制成用于粘合性试验的、包埋有镀铜钢丝帘线的试片，然后在平板硫化机上于150℃硫化30分钟。将其余的试样制成预定形状后在150℃下硫化30分钟，得到用于动态粘弹性试验、硬度试验和拉伸性能试验的样片。用这样制成的各试片进行下述试验。粘合性试验按下述方法进行。动态粘弹性试验、硬度试验和拉伸性能试验按与实施例1相同的方法进行。其结果示于表3中。

#### 粘合性试验

将硫化前的橡胶配合物与镀铜钢丝帘线接触并硫化。然后，按ASTM D 2138的H试验评估粘合性。试验结果用由12个试片所得结果的平均值表示。

表 3 实施例 3 - 7 的结果

实施例号	成分 (B) 的种类 (B)	粘合性 (N)	60℃时的 动态粘弹性		硬度	拉伸性能		
			E' (MPa)	tan δ		拉伸强度 (MPa)	断裂强度 (%)	M <sub>300</sub>
3	B1	280.8	42.9	0.061	83.7	23.73	440	17.36
4	B2	281.1	41.6	0.063	83.0	23.26	420	17.29
5	B3	279.8	42.9	0.062	84.1	22.55	420	17.18
6	B4	279.5	40.9	0.064	83.5	23.44	430	17.29
7	B5	280.4	41.5	0.062	83.2	23.69	430	17.27

#### 对比例 1

除了不用成分 ( B )、( C ) 和 ( D ) 外，重复实施例 3。结果示于表 4 中。

#### 对比例 2 - 7

除了成分 ( C ) 和 ( D ) 中的一个或两个不用外，重复实施例 3 或实施例 7。结果示于表 4 中。

#### 对比例 8

除了成分 ( B ) - 黄烷化合物被间苯二酚 ( 配合剂 X ) 代替外，重复实施例 3 或实施例 7。结果示于表 4 中。

表 4 实施例 1—8 的结果

对比例号	成分 (B) - (D) 的种类	粘合性 (N)	60℃时的 动态粘弹性		硬度	拉伸性能		
			E' (MPa)	tan δ		拉伸强度 (MPa)	断裂强度 (%)	M <sub>300</sub>
1	没有配合	205.5	9.2	0.109	68.7	26.68	500	13.34
2	仅用B1	215.1	15.8	0.079	75.0	24.58	460	13.40
3	B1 + C	245.8	20.9	0.099	77.1	24.06	420	13.00
4	B1 + D	225.5	29.8	0.071	79.5	23.80	430	14.01
5	仅用B5	209.4	10.9	0.084	73.3	24.14	440	13.11
6	B5 + C	238.8	17.9	0.104	75.5	23.00	420	13.85
7	B5 + D	220.0	25.5	0.082	76.2	23.92	430	13.26
8	X + C + D	249.9	30.1	0.068	80.3	21.89	410	16.44

成分 (C) : 环烷酸钴

成分 (D) : 甲基氧基化的羟甲基蜜胺树脂



### 实施例 8 (发烟性的评估)

用下述方法评估黄烷化合物B1-B5和配合剂X(用作对比的间苯二酚)的发烟性。将约3g每种配合剂置于试样瓶中,在145℃或180℃的恒温浴上加热6小时后,测定每个试样的重量保持率。结果示于表5中。

表 5

加热温度		试验配合剂					
		B1	B2	B3	B4	B5	X
重量保持率	145℃	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	98.1
	180℃	99.5	99.5	99.5	99.5	99.6	91.8

如表5所示,本发明的黄烷化合物的发烟性比间苯二酚低。

按照本发明的方法(方法I),使用特定的黄烷化合物,将其在高温下进行的捏合步骤中与炭黑一起配合到橡胶中,可以制得高硬度和高动态弹性模量的硫化胶。发烟问题(这是使用间苯二酚而不是黄烷化合物的常规方法的缺点之一)得到解决。按照本发明(方法I)得到的硫化胶具有良好的橡胶强度(如拉伸强度)和耐焦烧性。所以,用该方法可以制造高质量的硫化胶制品。

本发明的橡胶组合物(组合物I)含有在加工步骤(如捏合和硫化)中不会发烟的黄烷化合物,用其制成的硫化胶对钢丝帘线具有极好的硫化粘合性。由此组合物制成的硫化胶不仅具有高硬度和韧性,

而且在动态变形时弹性模量高，损耗因子小，这表明极好的动态增韧效果。所以，将该橡胶组合物应用到需用钢丝帘线增强的材料上，可以得到高质量的橡胶制品。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**